

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-520378

(P2002-520378A)

(43) 公表日 平成14年7月9日(2002.7.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 5/25		C 0 7 C 5/25	4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/755		B 0 1 J 29/46	Z 4 H 0 0 6
29/46		C 0 7 C 11/02	4 H 0 3 9
C 0 7 C 11/02		C 0 7 B 61/00	3 0 0
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	B 0 1 J 23/74	3 2 1 Z
		審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-560072(P2000-560072)
(86) (22) 出願日 平成11年5月4日(1999.5.4)
(85) 翻訳文提出日 平成12年12月19日(2000.12.19)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 0 9 7 4 6
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 0 3 9 6 1
(87) 国際公開日 平成12年1月27日(2000.1.27)
(31) 優先権主張番号 0 9 / 1 1 5 , 8 1 5
(32) 優先日 平成10年7月15日(1998.7.15)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 シェブロン フィリップス ケミカル カ
ンパニーエルピー
アメリカ合衆国 カリフォルニア州、サン
ラモン、カミノ ラモン 2613
(72) 発明者 バラルト、エドアルド、ジェイ
アメリカ合衆国 テキサス、ヒュースト
ン、 スウィートガン ヒル 3603
(72) 発明者 キング、エイミイ、シー
アメリカ合衆国 テキサス、ハンブル、
ライルズ レーン 3811
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ/アルミナ触媒上に担持されたニッケルを使用して最小の骨格異性化でアルファーオレフ
ィンを線状内部オレフィンに異性化する方法。

(57) 【要約】

本発明は、シリカ/アルミナ触媒上のニッケルを使用し
て、分枝した内部オレフィン含量の有意な増加なしに、
線状アルファーオレフィンを線状内部オレフィンに実質
的に完全に異性化する方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカ／アルミナ触媒の存在においてアルファーオレフィン供給物を加熱することを含む、前記供給物から線状内部オレフィンの混合物を造るために、前記触媒上に担持されたニッケルを使用する方法。

【請求項2】 加熱工程の温度は100～250℃である、請求項1の方法。

【請求項3】 加熱工程はバッチ式または連続流れ式の反応のいずれかである、請求項1の方法。

【請求項4】 生成物である混合物は少なくとも80重量%の線状内部オレフィンである、請求項1の方法。

【請求項5】 シリカ／アルミナ触媒上に担持されたニッケルの存在においてC₄～C₄₀アルファーオレフィンを加熱することを含む、C₄～C₄₀アルファーオレフィンを少なくとも80重量%の線状内部オレフィンを含む混合物に異性化する方法。

【請求項6】 混合物は少なくとも90重量%の線状内部オレフィンを含む、請求項5の方法。

【請求項7】 混合物は5重量%より少ない、触媒を原因とする骨格異性体を含む、請求項5の方法。

【請求項8】 混合物は5重量%より少ない残留アルファーオレフィンを含む、請求項7の方法。

【請求項9】 加熱工程を100～250℃の温度において実施する、請求項5の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、最小の骨格異性化 (skeletal isomerization) でアルファ-オレフィンを経状内部オレフィンに異性化する方法に関する。

【0002】

(発明の背景)

オレフィン類は、アルファ-オレフィンまたは内部オレフィンのいずれでも、および線状または分枝のいずれでも、地下油およびガス井の掘穿において使用される掘穿用流体において、同様に他の掘穿用流体の適用および掘穿手順において使用される掘穿用流体において、使用されてきた。

【0003】

オレフィン分野における研究者は、分枝したオレフィン含量を増加させることなくにアルファ-オレフィンを経状内部オレフィンに異性化するために、さらに良好な、さらに効率的な、そしてさらに少ないコストの方法を探求している。

【0004】

オレフィンの異性化を達成するが分枝したオレフィン含量を最小にするのに成功していない、および／または他の欠点を有するいくつかの方法が知られている。例えば、そのような合成炭化水素は、 $C_2 \sim C_{14}$ の鎖長を有するオレフィン系モノマーのような1種以上のオレフィン系モノマーをオリゴマー化することによって造りうることが知られている。

【0005】

オレフィンを異性化するための既知方法にはSAPO-11モレキュラーシーブ触媒上に担持された白金が利用されている。ゲー、等 (Gee et al.) (米国特許第5, 589, 442号) (この特許明細書の記載は、本明細書の記載の1部として本明細書に加入される) においては、白金/SAPO-11触媒を使用し、 $C_{14} \sim C_{18}$ オレフィン、好ましくは線状オレフィン、さらに好ましくは直鎖構造を持つ (normal: ノルマル) アルファ-オレフィンを含有する供給物を部分的に異性化している。生成物は、主として内部オレフィンを有す

る線状オレフィンおよび分枝したオレフィンの混合物である。この触媒は、本質的に完全な線状内部オレフィンである混合物を達成するのには有効でない。むしろ、生成物の重要な部分は分枝されており、および／またはアルファ-オレフィンである。

【0006】

類似の欠点を有する他の方法が知られている。例えば、ベッカー、等 (Becker et al.) (ドイツ特許第4, 139, 552号) には、不活性ガス水素およびアルケン含有炭化水素混合物と共にマイクロ細孔のアルミノホスフェート触媒を使用するN-アルケンのイソ-アルケンへの異性化が教示されている。

【0007】

カーレ、等 (Khare et al.) (米国特許第5, 304, 696号) には、オレフィン化合物および硫酸化ジルコニア触媒を接触させることによるオレフィン化合物の二重結合異性化が教示されている。

【0008】

ヘッケルスベルグ (Hechelsberg) (米国特許第3, 823, 572号) には、プロピレンおよび／またはブテンのようなオレフィン炭化水素を、イソアミレンのような少なくとも1種の他のオレフィン炭化水素に、オレフィン反応触媒および骨格異性化触媒の同時触媒または連続接触を利用する接触転化法において転化することが教示されている。

【0009】

スズカモ、等 (日本国特許第01, 019, 027号) には、不活性ガス中において炭酸アルカリ金属またはアルミン酸アルカリ金属で予め処理された Al_2O_3 と水素化アルカリ金属とを200～450度において加熱することによって造られた固体の塩基触媒の存在において、オレフィンを安定な内部オレフィンに異性化することが教示されている。

【0010】

スラオフ (Slaugh) (ドイツ国特許第2, 336, 138号) には、(非酸化性雰囲気中で350～700度において2～16時間予め処理された) 活

性化アルミナ担体上のK塩から成る触媒上で20～100度における直鎖構造を持つアルケンの二重結合異性化が教示されている。

【0011】

本発明者は、シリカーアルミナ触媒上に担持されたニッケルが、分枝オレフィンの最小の生成でアルファオレフィンを線状内部オレフィンにほとんど完全に異性化するために使用できることを見出した。そのようなことを見出したことは、オレフィン分野における重要な発展である。なぜなら、シリカーアルミナ上に担持されたニッケルは、以前に使用された触媒に経済的に代わりになるべきものであり、かつこの反応に使用された以前の技術の触媒よりも実際にさらに有効であるからである。

【0012】

(発明の概要)

1つの態様において、本発明は、シリカ／アルミナ触媒の存在下にアルファオレフィン供給物を加熱することを含む、前記供給物から線状内部オレフィンの混合物を造るために、前記触媒上に担持されたニッケルを使用する方法に関する。

【0013】

本発明の好ましい態様において、前記方法における加熱工程の温度は100～250℃である。

【0014】

本発明の他の好ましい態様において、前記方法における加熱工程はバッチ式または連続流れ式の反応のいずれかである。

【0015】

本発明のさらに他の好ましい態様において、前記方法における混合物は少なくとも80重量%の線状内部オレフィンである。

【0016】

本発明のなお他の態様において、本発明は、シリカ／アルミナ触媒上に担持されたニッケル触媒の存在下にC₄～C₄₀アルファオレフィンを加熱することを含む、C₄～C₄₀アルファオレフィンを少なくとも80重量%の線状内部オレ

フィンを含む混合物に異性化する方法に関する。

【0017】

本発明の好ましい態様において、前記方法における混合物は少なくとも90重量%の線状内部オレフィンを含んでいる。

【0018】

本発明のさらに好ましい態様において、前記方法における混合物は5重量%より少ない、触媒を原因とする骨格異性体 (catalyst-caused skeletal isomers) を含んでいる。

【0019】

本発明のなおさらに好ましい態様において、前記方法における混合物は5重量%より少ない残留アルファ-オレフィンを含んでいる。

【0020】

本発明のなお他の好ましい態様において、前記方法における加熱工程は、100～250℃の温度において実施される。

【0021】

(発明の詳細な記載)

本発明により、ニッケル-アルミニウム触媒を使用してアルファ-オレフィンから線状内部オレフィンを製造する方法が提供される。

【0022】

実施例

本発明は、特に有利な方法の態様を説明する次の実施例によってさらに例示される。これら実施例は本発明を例示するために提供されるのであり、これらにより本発明を限定する意図はない。

【0023】

実施例 1

線状C₁₆アルファ-オレフィンを連続流れ反応器中においてシリカ/アルミナ触媒上のニッケル触媒100gと接触させ、分枝オレフィン含量を有意に増加させることなしに線状内部オレフィンを造った。重量による単位時間当たりの空間速度 (Weight Hourly Space Velocity) (WHS

V) は0.9～1.5であった。温度は100～250℃であった。表1は連続流れ反応器において得られたデータをまとめたものである。

【0024】

【表1】

表 1

WHSV	温度 (℃)	実験時間 (時間)	GC	IR
			骨格異性化* (%)	アルファ (%)
1.5	200	215	0.294	4.96
1.5	200	241	1.59	3.34
1.5	200	244	1.27	3.29
1.5	200	264	1.68	2.77
1.5	200	292.5	1.88	2.98
1.5	200	316	1.69	2.83
1.5	200	343	2.67	1.99
1.5	200	366	4.5	2
1.5	200	419	1.41	3.33
1.5	200	534.5	2.8	2.01
1.5	200	581.5	2.74	2.04
1.3	185	614.5	N/A	11
0.9	185	678.5	0.21	3.73
0.9	185	705.5	0	3.97
0.9	185	749.5	0.06	3.65

(注)*：異性化中に導入された骨格異性化の重量%。

【0025】

実施例 2

比較のバッチ実験において、触媒を250mLの丸底フラスコ中のC₁₆アルファ-オレフィン100mLと一緒にした。反応混合物を作用温度に加熱し、適当

な反応時間攪拌した。これらの結果を後述の表2に示した。実験1～3において、シェヴロンリソ (Chevron LISO)、アルミナ触媒上のニッケル、を使用し、それは実施例4においてさらに記載されている。実験4において、HTC-500、クロスフィールド (Crossfield) からのアルミナ触媒上の固体ニッケル、を使用した。実験5において、エンゲルハード (Engelhard) からのNi-3238、シリカ/アルミナ触媒上の固体ニッケル、を使用した。実験6において、SAPO-11、モレキュラーシーブ (molecular sieve)、を使用した。

【0026】

【表2】

表2

実験 NO.	触媒	量 (g)	時間 (時間)	温度 (℃)	アルファ (%)	骨格異性化* (%)
0	標準1-C ₁₈	0	0	N/A	93	0
1	Chevron LISO	6	2	220	1.1	2.65
2	Chevron LISO	6	2	130	93	0
3	Chevron LISO	6	2	200	12.8	0.4
4	HTC-500	3	4	200	93	0
5	Ni-3288	3	4	200	92	0
6	SAPO-11	3	4	170	1	17.3

(注) * : 異性化中に導入された骨格異性化の重量%。

【0027】

実施例3

線状C₁₈アルファオレフィンを連続流れ反応器中においてシリカ/アルミナ触媒上のニッケルと接触させ、分枝オレフィン含量を有意に増加させることなしに線状内部オレフィンを造った。重量による単位時間当たりの空間速度 (WHSV) は0.72～1.52であった。温度は100～250℃であった。表3は連続流れ反応器において得られたデータをまとめたものである。

【0028】

【表3】

表3

異性化C₁₈ = 触媒: 100gのChevron LISO触媒

種類 (日)	温度 (℃)	WHSV	Int. (%)	アルファ (%)	ビニル (%)	C#C ₉₆
1	195	0.78	97.56	0.52	1.92	3.72
2	195	0.72	98.01	0.55	1.44	3.76
3	195	1.32	97.69	0.98	1.33	2.41
4	195	0.90	98.08	0.72	1.20	2.66
5	190	0.78	97.49	1.01	1.49	1.96
8	190	0.72	97.57	0.86	1.57	2.06
9	180	1.60	89.91	9.24	0.85	1.03
10	183	1.20	97.22	1.54	1.24	1.56
11	180		97.01	1.25	1.74	1.25
14	175		97.19	1.39	1.42	1.42
15	170	1.28	97.03	1.90	1.07	0.98
16	170	1.16	96.79	2.12	1.10	
18	170		94.71	4.22	1.06	0.85
19	170	1.47	89.01	10.22	0.77	0.55
21	170	1.40	88.70	10.48	0.84	0.51
22	175	1.20	86.30	13.10	0.59	
25	180		96.18	2.46	1.36	0.97
26	180	1.43	91.87	7.22	0.90	0.82
27	185		95.89	3.09	1.02	
28	185		96.06	2.79	1.16	
29	185		95.65	3.23	1.12	

【0029】

実施例4

シリカ/アルミナ触媒上のChevron LISOニッケルの製造

触媒はアルミナバインダーを有するニッケルプロモートドペンタシルゼオライト (Nickel promoted pentasil zeolite) である。ペンタシルゼオライトは、米国特許第3, 702, 886号、“結晶性ゼオライトZSM-5およびその製造方法 (Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same)”、モービル オイル コーポレーション (Mobil Oil Corporation) への譲渡人、アール・アルガウアー アンド ジー・ランドルト (R. Argauer and G. Landolt)、の教示によって造った。好ましい組成は、80~90の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有するゼオライトである。ゼオライトを焼成して有機テンプレート (organic template) を除去し、次いでナトリウム (Na) 含量を100ppm (重量) より低い含量に減少させるために塩化水素 (HCl) のような強鉱酸を使用してH形態 (酸) にイオン交換した。次いで、低ナトリウムのアルミナ粉末と混ぜ合わせ、そして押し出し物、球形物、ペレット、またはタブレットを形成した。乾燥重量基準で70~80% (好ましくは75%) のゼオライトおよび乾燥重量基準で20~30% (好ましくは25%) のアルミナ粉末の混合物をブレンダーの中で激しく混合し、次いでアルミナのペプチゼーション (peptization) のための水、場合により2~5%の硝酸を含有する水、を添加した。次いで、この混合物を当業者の既知方法により押し出し、ペレットにし、球形物にし、またはタブレットにした。好ましい形態は、ボンネット コンパニー (Bonnet Company) によって製造されたタイプの押し出し機の使用による、およびそれであってもよい、押し出し物である。押し出し物を乾燥し、箱式、回転式、またはベルト式の焼成器で450~550℃において焼成した。次いで、焼成された押し出し物にニッケル塩溶液を含浸させ1~10重量%の一酸化ニッケル含量の最終触媒を造り、最低450℃において焼成した。

【0030】

前記手順の結果として次の性質を有する触媒を得た：

【0031】

【表4】

L I S O触媒の化学的性質

L I S O触媒の化学的組成	537.8℃における重量%基礎
N i	6.0±1.0
S i O ₂	66.0±1.0
A l ₂ O ₃	26.4±1.0
N a, p p m	≦150
F e, p p m	≦500
M g, p p m	≦500
C a, p p m	≦500
C, p p m	≦300

【0032】

【表5】

L I S O触媒の物理的性質

形態	押し出し物
サイズ	1/16"、1/10" CDS、1/8"
圧縮かさ密度、l b s / f t ³	42±3
破砕強度、l b s / m m	≧2.0
B E T 表面積、m ² / g	≧275
気孔容積 (H g)、c m ³ / g	0.30~0.45
摩擦抵抗性 (A S T M)	≦2.0

【0033】

本発明は特別な態様に関連して説明されたが、本出願はこれらの種々の変化もカバーすることが意図されており、特許請求の範囲の概念および範囲から逸脱することなしに当業界におけるこれからの置換をなしてもよい。

【手続補正書】 特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】 平成12年5月3日 (2000. 5. 3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 特許請求の範囲

【補正方法】 変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1～10重量%の一酸化ニッケルからなる異性化助触媒 (promoter; 促進剤) を含有するペンチシル (pentisil) ゼオライトの存在下にアルファーオレフィンを加熱することを包含する、線状内部オレフィンの混合物を製造するためのアルファーオレフィンの異性化方法。

【請求項2】 加熱工程の温度は100～250℃である、請求項1の方法。

【請求項3】 加熱工程はバッチ式または連続流れ式の反応のいずれかである、請求項1の方法。

【請求項4】 生成物である混合物は少なくとも80重量%の線状内部オレフィンである、請求項1の方法。

【請求項5】 1～10重量%の一酸化ニッケルからなる異性化助触媒を含有するZSM-5ゼオライトの存在下にC₄～C₄₀アルファーオレフィンを加熱することを包含する、C₄～C₄₀アルファーオレフィンを、少なくとも80重量%の線状内部オレフィンを含む混合物に異性化する方法。

【請求項6】 混合物は少なくとも90重量%の線状内部オレフィンを含む、請求項5の方法。

【請求項7】 混合物は、5重量%より少ない、触媒を原因とする骨格異性体 (skeletal isomers) を含む、請求項5の方法。

【請求項8】 混合物は5重量%より少ない残留アルファーオレフィンを含む、請求項7の方法。

【請求項9】 加熱工程を100～250℃の温度において実施する、請求

項5の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

II International Application No.
PCT/US 99/09746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C5/25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 752 236 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 13 February 1998 (1998-02-13) page 14, line 18 - page 15, line 15	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 1999

Date of mailing of the international search report

11/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentisten 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl,
Fax: (+31-70) 340-2016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 99/09746

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2752236 A	13-02-1998	AU 1380597 A	06-03-1998
		EP 0922018 A	16-06-1999
		WO 9806684 A	19-02-1998

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 キング、キャロル、イー
アメリカ合衆国 テキサス、ヒューストン、
ダブリュ、10-1/2 ストリート
210

Fターム(参考) 4G069 AA03 BA03A BA03B BA07A
BA07B BB02A BB02B BC68A
BC68B CB41 CB63 DA05
EA02Y EA04Y EC03Y EC06Y
EC21Y ED03 ZA10A ZA10B
ZA11A ZA11B ZF05A ZF05B
4H006 AA02 AC14 BA21 BA55 BC10
BD20 DA15
4H039 CA20 CJ10